

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-206354

(43)Date of publication of application : 22.07.2003

(51)Int.Cl.

C08G 81/00

(21)Application number : 2002-004683

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 11.01.2002

(72)Inventor : HIRANO TETSUHARU

(54) PREPARATION METHOD OF AROMATIC POLYETHER SULFONE BLOCK COPOLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inexpensive preparation method which gives an aromatic polyether sulfone block copolymer excluding a different kind of bonding group in a molecular chain.

SOLUTION: The preparation method of an aromatic polyether sulfone block copolymer comprises reacting in a solution an aromatic polyether sulfone prepolymer (A) having a specific segment (a) and a prepolymer (B) having a specific segment (b) and an alkali metal salt of a hydroxide group at least at one terminal. The reaction of the prepolymer (A) and the prepolymer (B) takes place at the temperature range of 120-200° C.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-206354

(P2003-206354A)

(43) 公開日 平成15年7月22日 (2003. 7. 22)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 G 81/00

C 0 8 G 81/00

4 J 0 3 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-4683(P2002-4683)

(22) 出願日 平成14年1月11日 (2002. 1. 11)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 平野 徹治

山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部

興産株式会社宇部研究所内

Fターム(参考) 4J031 AA53 AA58 AC04 AD01 AE03

AF10 AF15

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製造法

(57) 【要約】

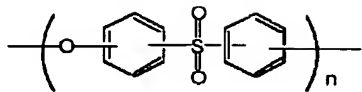
【課題】 安価な異種の結合基を分子鎖中に含まない芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製造法を提供することを目的とする。

【解決手段】 特定のセグメント (a) を有する芳香族ポリエーテルスルホンプレポリマー (A) と、特定のセグメント (b) を有し、かつ、少なくとも1つの末端に水酸基のアルカリ金属塩を有するプレポリマー (B) とを溶液中で反応させる製造法、及び、プレポリマー (A) とプレポリマー (B) との反応温度が120℃から200℃の範囲であることを特徴とする芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】化学式(1)

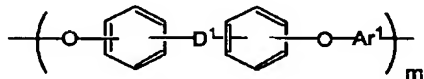
【化1】



【ここで、nは、5～1500の整数を示す。】で表されるセグメント(a)と

化学式(2)

【化2】



【ここで、D¹は、C=OまたはO=S=Oを、Ar¹は、電子吸引基と結合していない芳香環から構成される二価の芳香族基を、mは、5～300の整数を表す。】で表されるセグメント(b)からなる芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製造法において、セグメント(a)を有する芳香族ポリエーテルスルホンプレポリマー(A)とセグメント(b)を有し、かつ、少なくとも1つの末端に水酸基のアルカリ金属塩を有するプレポリマー(B)とを溶液中で反応させることを特徴とする芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製造法。

【請求項2】請求項1において、プレポリマー(A)とプレポリマー(B)との反応温度が120℃から200℃の範囲であることを特徴とする芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、成形体、フィルム、繊維などの分野で有用な芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】芳香族ポリエーテルスルホンのブロック共重合体の合成法としては、ハロゲン末端を有するプレポリマーと水酸基末端を有するプレポリマーとを反応させる両セグメントとも芳香族ポリエーテルスルホンのブロック共重合体の合成が知られている。しかし、ほとんどはフッ素末端であるプレポリマーが用いられており、塩素末端を用いた場合は、エーテル交換反応が生じてランダム共重合体となり、ブロック共重合体の合成が困難であることが、例えば、Z. Wangら、Polym. Int., Vol. 50, 249 (2001)などに報告されている。しかし、フッ素末端プレポリマーを合成するためには、高価な芳香族ジフルオロ化合物を多量に用いる必要があった。

【0003】エーテル交換反応を防ぐ目的で、プレポリマーの末端に特定の基を導入してブロック共重合体を合成することも行なわれている。例えば、特開昭64-9230号公報には、末端に活性クロロメチル基を導入し

たプレポリマーを用いた方法が開示されている。また、Y. Bourgeoisら、Polymer, Vol. 37, 5503 (1996)には、アミノ末端プレポリマーと酸無水物末端プレポリマーとからイミド結合を生成させる方法が開示されている。しかし、これら方法では、異種の結合基を分子鎖中に含むこととなり、耐熱性や耐水性が低下する等の点から好ましくない。

【0004】以上のことから、異種の結合基を含まずに、また、安価に合成できる芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製造法が求められていた。

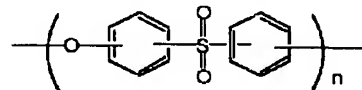
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、安価な異種の結合基を分子鎖中に含まない芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製造法を提供することにある。

【0006】

【問題を解決するための手段】本研究者らは前述の問題について鋭意検討を重ねた結果、化学式(1)

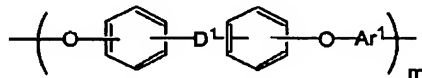
【化3】



【ここで、nは、5～1500の整数を示す。】で表されるセグメント(a)を有する芳香族ポリエーテルスルホンプレポリマー(A)と

化学式(2)

【化4】

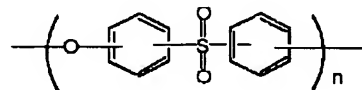


【ここで、D¹は、C=OまたはO=S=Oを、Ar¹は、電子吸引基と結合していない芳香環から構成される二価の芳香族基を、mは、5～300の整数を表す。】で表されるセグメント(b)を有し、かつ、少なくとも1つの末端に水酸基のアルカリ金属塩を有するプレポリマーとを溶液中で反応させることによって、芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体を合成することができることを見出し、本発明に至った。本発明の製造法は、市販品でもあるプレポリマー(A)を変性することなく用いることができる利点を有する。

【0007】すなわち、本発明は、

化学式(1)

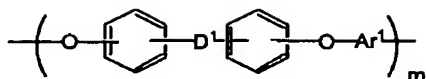
【化5】



【ここで、nは、5～1500の整数を示す。】で表されるセグメント(a)と

化学式(2)

【化6】



【ここで、D¹は、C=OまたはO=S=Oを、Ar¹は、電子吸引基と結合していない芳香環から構成される二価の芳香族基を、mは、5～300の整数を表す。】で表されるセグメント(b)からなる芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製造法において、セグメント(a)を有する芳香族ポリエーテルスルホンプレポリマー(A)とセグメント(b)を有し、かつ、少なくとも1つの末端に水酸基のアルカリ金属塩を有するプレポリマー(B)とを溶液中で反応させることを特徴とする芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製造法に関する。

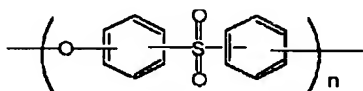
【0008】また、本発明は、該プレポリマー(A)とプレポリマー(B)との反応温度が120℃から200℃の範囲であることを特徴とする上記の芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製造法に関する。

【0009】本発明に用いられる、化学式(1)

本発明において、プレポリマー(A)は、

化学式(1)

【化7】



【ここで、nは、5～1500の整数を示す。】で表されるセグメント(a)を有する芳香族ポリエーテルスルホンである。

【0010】芳香族ポリエーテルスルホンプレポリマー(A)は、例えば、R. N. Johnson 他, J. Polym. Sci., A-1, Vol. 5, 2375 (1967)や特公昭46-21458号公報に開示されているように、二価フェノールのジアルカリ金属塩と芳香族ジハライド類との求核置換反応によって合成することができる。

【0011】二価フェノールとしては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンを挙げることができる。アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウムなどを挙げることができる。

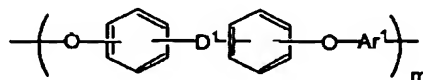
【0012】芳香族ジハライド類としては、例えば、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(2-クロロフェニル)スルホン、ビス(2-メチル-4-クロロフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジメチル-4-クロロフェニル)スルホンなどのクロルスルホンを挙げることができる。

【0013】化学式(1)において、mは5～1500であり、好ましくは、5～1000である。

【0014】また、上記のプレポリマー(A)は、住友化学工業(株)から「スミカエクスル[®]」、BASFから「ULTRASON[®]」などの名で市販されており、これらも本発明に使用できる。

【0015】プレポリマー(B)は、化学式(2)

【化8】



【ここで、D¹は、C=OまたはO=S=Oを、Ar¹は、電子吸引基と結合していない芳香環から構成される二価の芳香族基を、mは、5～300の整数を表す。】で表されるセグメント(b)を有し、かつ、少なくとも1つの末端に水酸基のアルカリ金属塩を有するプレポリマー(B)である。

【0016】プレポリマー(B)の合成は、すでに公知であり、前述の化学式(1)で示される芳香族ポリエーテルスルホンと同様な方法で、芳香族ジハライド類と過剰の二価フェノールのジアルカリ金属塩との反応によって合成することができる。

【0017】このとき用いられる二価フェノールは、芳香環に電子吸引基が結合していないものであり、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ビフェノール、2,2'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(2-ヒドロキシフェニル)エーテル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどを挙げることができる。単独あるいは2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0018】アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウムなどが挙げられる。

【0019】また、芳香族ジハライド類としては、例えば、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(2-クロロフェニル)スルホン、ビス(2-メチル-4-クロロフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジメチル-4-クロロフェニル)スルホンなどのクロルスルホンをあげることができる。また、ビス(4-クロロフェニル)ケトンなどを挙げることができる。ビス(4-クロロフェニル)ケトンを用いた場合のプレポリマーの合成は、例えば、特開平10-120743に記載されているように、前述のクロルスルホンをを用いた場合と同様な方法で行なうことができる。

【0020】化学式(2)において、mは5～300であり、好ましくは、5～200である。

【0021】プレポリマー(B)は、ソルベイアドバンストポリマーズ(株)から「Radel[®]」の名で市販されているビフェニル構造を有する芳香族ポリエーテルスルホンや「ユーデル[®]」の名で市販されている芳香族ポリスルホン、ピクトレックス・エムシー(株)から「Vitrex[®]」の名で市販されている芳香族ポリエーテルケトン、前述の電子吸引基が芳香環に結合していない二価フェノールのアルカリ金属塩と反応させ、分子量調節および末端基変性することによっても合成することができる。

【0022】ブロック共重合体の合成は、プレポリマー(A)とプレポリマー(B)の溶液を、120℃から200℃の範囲で、好ましくは、130℃から195℃の範囲で、さらに好ましくは140℃から190℃の範囲で混合し、反応させることによって行なうことができる。温度が、120℃より低いと反応が進行し難くなり、また、200℃より高いとエーテル交換反応が進行し過ぎランダム共重合体となることから好ましくない。反応時間は、15分から48時間の範囲であり、これより短いと反応が不十分になり易く、一方、長くなるとエーテル交換反応が進行し過ぎランダム共重合体となることから好ましくない。

【0023】ブロック共重合体の合成において、両成分の溶液は、芳香族ポリエーテルスルホンおよびプレポリマーの合成された溶液をそのまま用いても良い。また、両成分とも、あるいは、どちらかの成分が一度単離されたものを再度、溶媒に溶解したものをを用いても良い。

【0024】ただし、単離されたプレポリマー(B)を再度溶解した場合は、水酸基をアルカリ金属塩に変換する必要がある。ブロック共重合体の合成に用いられる溶媒としては、両成分を溶解できるものである。例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジフェニルスルホンなどの極性溶媒を挙げることができる。

【0025】本発明において、ハロゲン末端基より、水酸基のアルカリ金属塩末端基が過剰となり、必要な分子量まで増大し難い場合がある。その場合は、ブロック共重合体合成後、その溶液に、必要量のビス(4-フルオロフェニル)スルホンを添加して、120℃から190℃の範囲で、15分から48時間反応させることによって、分子量を増大させることが好ましい。このときのビス(4-フルオロフェニル)スルホンの添加量は、末端基のアンバランス分程度である。例えば、プレポリマー(B)の合成に使用される芳香族ジハライドのモル数に対して1/5以下の添加量である。

【0026】得られた反応溶液からブロック共重合体の単離方法は、特に限定されず、例えば、水、アルコール

などの貧溶媒に投入し析出させる、また、残存および生成した無機塩をろ過することによって除いたのち溶媒を乾燥するなどの方法を用いることができる。

【0027】本発明で得られたブロック共重合体は、溶液粘度(η_{sp}/c)が、好ましくは、0.1～5である。

【0028】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。尚、実施例および比較例中に示した測定値は以下の方法で測定した。

【0029】(1)ポリエーテルスルホンの η_{sp}/c (還元粘度)の測定

N-メチル-2-ピロリドンを溶媒として、0.5g/dLの濃度で、ウベローデ粘度計を用い、25℃の温度で測定し、次式を用いて計算した。

【数1】

$$\eta_{sp}/c = \frac{t_s - t_0}{t_0} \cdot \frac{1}{c}$$

(ここで、 t_s は溶液の測定時間、 t_0 は溶媒の測定時間、 c は溶液濃度を示す。)

【0030】(2)イオン交換容量の測定

試料を0.01Nの水酸化ナトリウム水溶液中で16時間、室温で攪拌後、ろ別した。ろ液を、0.01Nの塩酸水溶液で滴定することによって、消費された水酸化ナトリウム量を求め、イオン交換容量を算出した。

【0031】(3)H NMR測定

重ジメチルスルホキシドを溶媒とし、室温で、JOEL EX-400WBを用いて測定した。内部標準には、TMSを用いた。

【0032】(比較例1)ランダムコポリマーの製造とそのスルホン化物のTEM観察結果

攪拌機、水分定量器、温度計、窒素導入管の付いた4つ口フラスコ中に、ビス(4-クロロフェニル)スルホン18.6g、4,4'-ビフェノール4.5g、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン10.1gおよび炭酸カリウム11.8gを仕込み、ジメチルスルホキシド50mLとトルエン25mLを添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら195℃まで昇温し、その温度で3時間攪拌してポリマー溶液を調整した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄しコポリマーRP-1を得た。得られたポリマーの溶液粘度 η_{sp}/c は、0.52であった。

【0033】コポリマーRP-1、5gを9.8%硫酸50mLに溶解し、室温で24時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、ポリマーRP-S-1を得た。この処理により、例えば、特開昭61-43630号公報に記載されているように、電子吸引基の結合していない芳香環のみが選択的にスルホン化される。得られたポリマーのイオン交換容量は、1.5mmol/gであった。DMAcに溶解後、流延、乾燥した膜のTE

M観察では、均一な構造が観察された。このことから、プレポリマーを用いない場合は、ブロック共重合体が製造できず、また、スルホン化ランダム共重合体では、相分離構造が観察されないことを確認した。

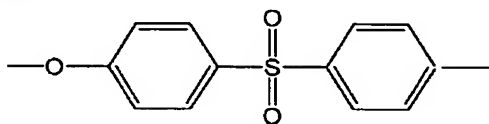
(参考例1) スルホン化プレポリマー(B)の水溶性の確認

攪拌機、水分定量器、温度計、窒素導入管の付いた4つ口フラスコ中に、ビス(4-クロロフェニル)スルホン7.71g、4, 4'-ビフェノール5gおよび炭酸カリウム4.9gを仕込み、ジメチルスルホキシド50mLとトルエン25mLを添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら180℃まで昇温し、その温度で3時間攪拌してポリマー溶液を調整した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄しポリマーHP-1を得た。このポリマーHP-1は、後述する実施例で、プレポリマー(B)に該当する構造のポリマーである。得られたポリマーの溶液粘度 η_{sp}/c は、0.41であった。

【0034】ポリマーHP-1、5gを98%硫酸50mLに溶解し、室温で24時間攪拌した。溶液を多量の水に投入したが、析出物は得られなかった。また、1Nの塩酸水溶液に投入し、析出させて、さらにアセトンで3回洗浄、乾燥して得られた固体も、水に溶解したことから、得られたポリマーHP-1は、水溶性であり、ブロック共重合体のプレポリマー(B)に基づくセグメントは、ホモポリマーならばそのスルホン化物は、水洗工程で除去されることを確認した。

【0035】(実施例1) 攪拌機、水分定量器、温度計、窒素導入管の付いた4つ口フラスコ中に、ビス(4-クロロフェニル)スルホン75.5g(0.263モル)、4, 4'-ビフェノール50g(0.269モル)および炭酸カリウム48gを仕込み、ジメチルスルホキシド400mLとトルエン50mLを添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら180℃まで昇温し、その温度で3時間攪拌してポリマーa(プレポリマー(B))溶液を調整した。仕込み比から求められるポリマーaの繰返し単位 n は、約44である。別に、プレポリマー(A)として、以下の化学式で示される構造単位を有する

【化9】



スミカエクセル4100G(住友化学)160.9gを、ジメチルスルホキシド480mLに溶解した溶液を調整した。H NMRから求められたこのポリマーの繰返し単位 n は、約78であった。この溶液をポリマーa溶液に添加し、170℃で、

1.5時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄しコポリマーBP-1を得た。得られたポリマーの溶液粘度 η_{sp}/c は、0.43であった。

【0036】コポリマーBP-1、10gを98%硫酸100mLに溶解し、室温で24時間攪拌することにより、ポリマーa(プレポリマー(B))に基づく成分をスルホン化した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、ポリマーBPS-1を得た。得られたポリマーのイオン交換容量は、1.63 mmol/gであった。このことは、スルホン化ポリマーa(プレポリマー(B))に基づく成分が、熱水洗浄時に溶解、除去されなかったことを示し、ポリマーaとプレポリマー(A)とが反応していることを示す。また、DMAcに溶解後、流延、乾燥した膜のTEM観察で、相分離構造が見られた。このことは、得られたポリマーBP-1がブロック共重合体であることを示す。

【0037】(実施例2) 攪拌機、水分定量器、温度計、窒素導入管の付いた4つ口フラスコ中に、ビス(4-クロロフェニル)スルホン42.7g(0.149モル)、4, 4'-ビフェノール28.2g(0.151モル)および炭酸カリウム27.2gを仕込み、ジメチルスルホキシド240mLとトルエン30mLを添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら180℃まで昇温し、その温度で3時間攪拌してポリマーb(プレポリマー(B))溶液を調整した。仕込み比から求められるポリマーbの繰返し単位 m は、約55である。別に、スミカエクセル4100G(住友化学)(プレポリマー(A)、 n ≈約78)115gを、ジメチルスルホキシド345mLに溶解した溶液を調整した。この溶液をポリマーb溶液に添加し、170℃で、1.5時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄しコポリマーBP-2を得た。得られたポリマーの溶液粘度 η_{sp}/c は、0.46であった。

【0038】コポリマーBP-2、10gを98%硫酸100mLに溶解し、室温で24時間攪拌することにより、ポリマーb(プレポリマー(B))に基づく成分をスルホン化した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、ポリマーBPS-2を得た。得られたポリマーのイオン交換容量は、1.38 mmol/gであった。このことは、スルホン化ポリマーb(プレポリマー(B))に基づく成分が、熱水洗浄時に溶解、除去されなかったことを示し、ポリマーbとプレポリマー(A)とが反応していることを示す。また、DMAcに溶解後、流延、乾燥した膜のTEM観察で、相分離構造が見られた。このことは、得られたポリマーBP-2がブロック共重合体であることを示す。

【0039】(実施例3) ポリマーa溶液を調整し、別に調整したスミカエクスル4100Gのジメチルスルホキシド溶液を添加し、170℃で、1.5時間攪拌するまでは実施例1と同様にしてポリマー溶液を得た。その溶液に、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン1.05g (4.1×10^{-3} モル) 添加し、170℃で、1.5時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、ポリマーBP-3を得た。得られたポリマーの溶液粘度 η_{sp}/c は、0.58であった。

【0040】コポリマーBP-3、10gを98%硫酸100mLに溶解し、室温で24時間攪拌することにより、ポリマーa(プレポリマー(B))に基づく成分をスルホン化した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタ

ノール中で1回洗浄し、ポリマーBP-3を得た。得られたポリマーのイオン交換容量は、1.67 mmol/gであった。このことは、スルホン化ポリマーa(プレポリマー(B))に基づく成分が、熱水洗浄時に溶解、除去されなかったことを示し、ポリマーaとプレポリマー(A)とが反応していることを示す。また、DMAcに溶解後、流延、乾燥した膜のTEM観察で、相分離構造が見られた。このことは、ビス(4-フルオロフェニル)スルホンの添加、反応後もランダム共重合体とならずに、得られたポリマーBP-3がブロック共重合体であることを示す。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、安価な芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の製造法を提供することができる。